

旋涂方式对有机发光显示屏发光均匀性及性能的影响*

刘南柳¹⁾ 艾娜¹⁾ 胡典钢¹⁾ 余树福¹⁾ 彭俊彪¹⁾²⁾ 曹镛¹⁾²⁾ 王坚^{1)2)†}

1) (华南理工大学高分子光电材料与器件研究所, 广州 510640)

2) (华南理工大学特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室, 广州 510640)

(2010年9月14日收到; 2011年3月9日收到修改稿)

采用旋转涂布法制备空穴传输层聚二氧乙基噻吩/聚对苯乙烯磺酸过程中, 设置高低转速相结合的方式, 调转基片方向实施二次旋涂干燥成膜, 有效改善了材料因基片开口设计而引起的单双行薄膜厚度不均匀现象. 由于增加了功能层薄膜的均匀性, 从而改善了显示屏的整体发光均匀性与发光效率. 改进工艺后制备的绿光显示屏电流效率提高了近40%, 并得到了电流效率达1.25 cd/A的96×64的3.81 cm全彩高分子发光点阵显示屏, 发光亮度提高了近25%.

关键词: 旋转涂布法, 有机发光二极管, 显示屏

PACS: 78.66.Qn

1. 引言

从Pope等^[1]用蒽单晶制备了第一个有机电致发光器件, 到Tang等^[2]首创了有机发光二极管(OLED)的三明治结构器件, OLED以其特有的重量轻、厚度薄、视角宽、响应快、效率高、能耗低以及自发光等特点受到学术界与产业界的广泛重视, 目前已发展到产业化阶段. 根据发光材料分子量的不同, OLED可分为基于小分子材料的发光二极管(SMOLED)和基于聚合物材料的发光二极管(PLED). 小分子材料容易升华, 所以, SMOLED通常采用真空热蒸发的方式制备. 这种技术需要比较昂贵的真空蒸镀系统, 耗费较多的发光材料, 而且在制备SMOLED全彩点阵显示屏过程中需要高精度掩模版, 使得工艺复杂, 生产成本增加. 相比之下, PLED可采用工艺简单的湿法制备技术, 如旋涂技术^[3,4]、提拉技术^[5]、丝网印刷技术^[6,7]、喷墨打印技术^[8,9]等, 具有实现低成本、大面积和高分辨率显示屏的潜力. 同时, 湿法制备工艺可以在较低的温

度或者室温下操作, 可望实现卷到卷工业化量产^[10-13]. 因此, 业界对PLED一直给予广泛的关注^[14-23].

在湿法制备技术中, 旋转涂布法是一种最简单快捷、能实现高质量薄膜的制备工艺^[4]. 本文研究了旋转涂布法制备有机发光显示屏技术. 通过改进旋涂工艺, 优化基片位置, 利用溶液高速回流的特点, 在旋涂空穴传输层聚二氧乙基噻吩/聚对苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)时采用高低转速相结合以及调整基片方向实施两步成膜的方法, 有效改善了因为基片开口设计而引起的单双行不均匀现象, 增强了功能层薄膜的均匀性, 改善了显示屏的整体发光性能, 提高了发光效率.

2. 实验

显示屏基板上布满聚酰亚胺(PI)像素沿等微结构, 通常不能用等离子处理. 旋转涂布法制备有机发光显示屏采取以下步骤: 基片放入旋转冲洗甩干机内用去离子水清洗及氮气冲洗, 再紫外处理15

* 国家高新技术研究发展计划(批准号:2008AA03A311)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2009CB623604)和中央高等学校基本科研基金(批准号:20092M0111)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jianwang@scut.edu.cn

min 以彻底清除表面的残留油污. 采用旋转涂布法制备空穴传输层 PEDOT:PSS, 放入手套箱内在 200 °C 下加热 10 min 以去除薄膜内的残留溶剂, 薄膜厚度为 40—50 nm. 接着旋涂或喷墨打印制备发光层, 所用发光层材料为本实验室合成的聚芴及其衍生物. 然后真空蒸镀 Ba/Al 金属阴极, 制备阴极时腔室的真空度保持在 3×10^{-4} Pa 以下, Ba 的厚度为 4 nm, 蒸镀速率在 0.01—0.02 nm/s, Al 的厚度为 200 nm, 蒸镀速率小于 0.2 nm/s. 沉积速率用 Sycon 仪器公司生产的 STM-100 型厚度/速度测试仪测定. 最后, 用带凹槽的玻璃封装片与环氧树脂进行封装, 内置干燥片吸收水分以保证高分子有源层及阴极环境的干燥, 封装胶使用紫外光固化. 基片的 *I-V* 特性用 Keithley 236 型数字电源测试, 发光亮度用光电二极管测量. 在所有实验制备流程中, 除了 PEDOT:PSS 薄膜的旋涂在大气环境中完成外, 其他的环节均在无水无氧充满氮气的手套箱内完成.

3. 结果及分析

从图 1 可知, 对于无源显示屏, 为了简化蒸镀阴极工艺, 一般在与透明导电的钢锡氧化物 (ITO) 条垂直的方向制备高度约为若干微米的隔离柱. 实验发现, 在旋涂制备高分子薄膜时, 将基片放置在托盘的一端, 使基片中心隔离柱的方向与其所受离心力的方向一致 (简称为 C 方式) 时, 使溶液在离心力等作用下基本沿隔离柱方向流动, 旋涂沉积薄膜均匀性较好, 材料的堆积情况相对较轻, 避免了因材料堆积而引起的像素发光不均匀问题. 因而, 这种 C 方式可以使像素的发光面积提高 2 倍以上, 寿命也提高了近 3 倍, 显示屏的发光性能得到了有效提高^[3].



图 1 显示屏基片单个像素的侧面结构示意图

采用 C 方式能有效改善单个像素薄膜的堆积情况, 增加显示屏的有效发光面积而提高其发光性能. 但是, 从图 2 (a) 可以看出, 这种方式制备的显示屏在发光时会出现明显的明暗相间的条纹. 这种发光不均匀的问题主要是由单双行像素内薄膜厚

度不同而引起的显示屏单双行发光亮度不同造成的.

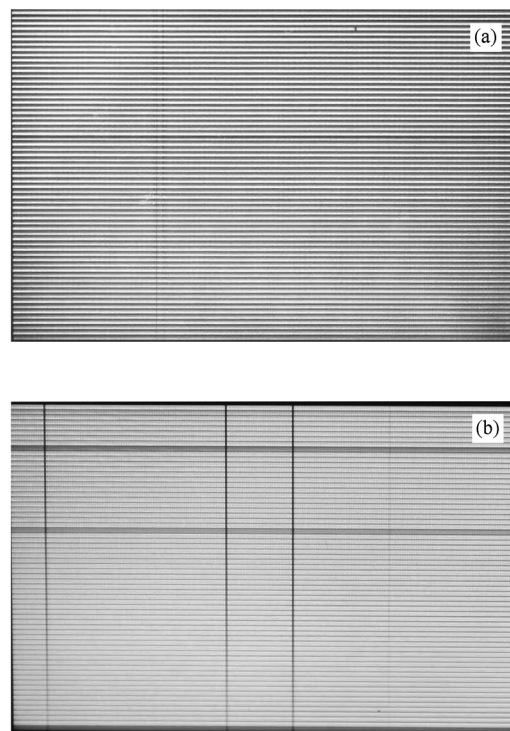


图 2 改进前后两种制备方式得到的绿光显示屏照片 (a) C 方式, (b) 新方式

显示屏基片必须外接驱动电路及图像信号才能显示图像. 一般外接阳极电路与竖直平行排列的 ITO 引线相连, 而阴极电子则由横向排列的蒸镀金属导入, 阴极引线一般分单双行分别从两侧引出. 由于显示屏的像素尺寸仅为 300 μm , 在设计显示屏基片时, 在阴极引线搭接处一般采用单双行开口尺寸不一致的结构, 如图 3 (a) 所示. 这样的结构可以有效减少蒸镀阴极时的对位误差, 增加引线与阴极连接处的实际面积而减少接触电阻. 但是, 此结构在用 C 方式旋涂制备薄膜时, 由于显示屏基片结构中的单双行位置对托盘中心是不对称的, 因而会在单双行像素内形成厚度不同的薄膜. 在旋涂法制备显示屏功能层时, 在高速旋转的基片衬底上, 溶液在离心力的作用下向基片外飞出. 衬底各处沉积的薄膜材料一般由以下两部分组成: 一部分是由在衬底摩擦剪切力作用下滞留在此的原溶液沉积而成, 另一部分是前端溶液在离心力作用下带到此处后由于溶剂的挥发, 使得溶液黏度增大而沉积下来. 图 3 (b) 是溶液已注入到基片表面但托盘还没有开

始转动时的溶液分布示意图,图 3(c)是旋涂开始后显示屏基片上溶液分布示意图. 观察显示屏基片单双行中每行相对托盘中心距离不同的 5 个位置可知,在开始旋转涂布前,各处的溶液量是一样的(图 3(b)). 旋涂后,由于在靠近托盘中心处(左端)溶液所受离心力较小,对于靠近托盘中心为小开口而远端为大开口的单行,溶液在经过小开口流到正常开口时动能被完全消耗而滞留于此,并在此处形成堆积而使能继续流动的溶液量减少,因此有较多的材料堆积在位置 B 处,而原来在 B 处的材料也只有少量被带到位置 C 处. 同时,在此通道上远离托盘中心大开口位置 E 附近,因为通道开口增大,溶液

更容易被甩出,导致留下的溶液量减少,从而沉积的薄膜较薄. 与此相反,双行在靠近托盘中心处的大开口使溶液能顺畅流过,从而带动大量溶液沿隔离柱向远离中心的方向流动. 因此,在同样的位置 C,双行中有更多的由位置 B 处带过来的材料沉积. 这样,对比单双行中与托盘中心相同距离处,因为所受离心力相同,滞留的原溶液量相同,但由于双行中由前端流过来的溶液量多于单行,所以双行的薄膜相对较厚,两者厚度相差约为 50 nm(图 4(a)). 在远离中心处,由于离心力显著增大而对薄膜的沉积厚度起主要作用,所以远端单双行薄膜的厚度差相对减小,约为 20 nm(图 4(c)).

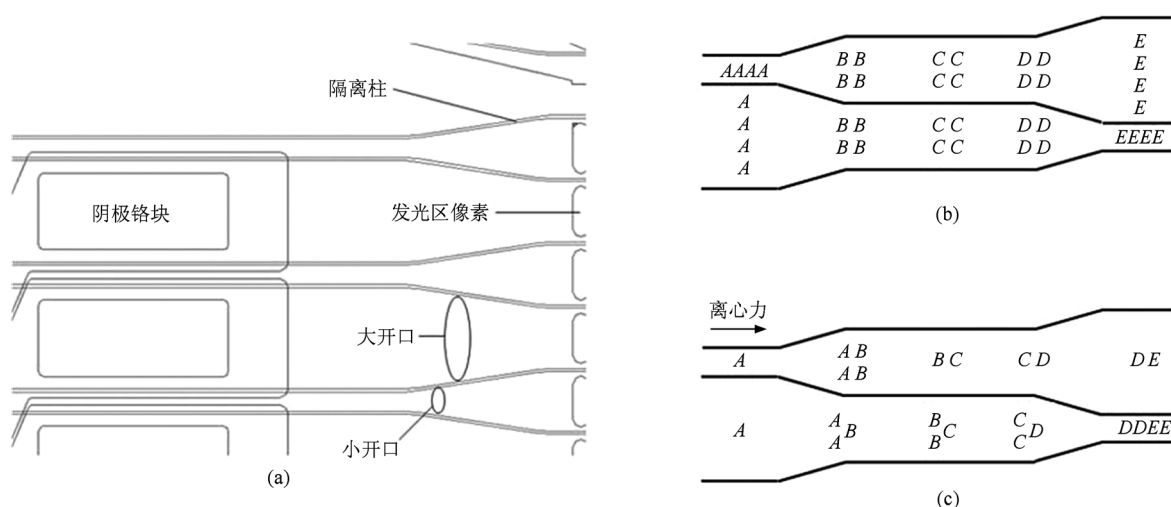


图 3 显示屏隔离柱结构及采用旋转涂布方式制备薄膜时溶液沉积成膜示意图 图中 A, B, C, D, E 分别表示显示屏相对托盘中心距离不同的 5 个位置,各代表一份同等量的溶液. (a) 显示屏基片在阴极引线搭接处的隔离柱结构, (b) 旋涂前溶液的分布, (c) 旋涂后溶液的分布

实验发现,对于 OLED 器件, PEDOT 层的厚度在 40—80 nm 时器件的性能最好,当膜层厚度超过 80 nm 时,器件的亮度效率就会明显下降. 而由于显示屏基片隔离柱在阴极接线处的开口单双行不同,使用 C 方式旋涂制备的 PEDOT 层薄膜时,显示屏单双行膜层厚度相差约 50 nm,如果单行膜层厚度达到 40 nm,那么双行膜层厚度则达 90 nm,这会严重影响发光效率. 图 2(a)展示了用 C 方式制备的绿光单色屏,我们能明显观测到单双行像素亮度明暗相间的情况. 引进新的旋转涂布方式后,由于旋涂制备薄膜的均匀性提高,基本上改善了单双行发光明暗不均的现象(图 4(b), (d)),得到了全屏亮度均匀的有机电致发光显示屏(图 2(b)).

如图 5 所示,在旋涂 PEDOT:PSS 层时,我们仍按 C 方式放置基片,但是制备流程分两步进行,并

采用高低转速相结合的方式^[24]. 首先,将基片在 1000 r/min 的低转速下转动 3 s,再在 2500 r/min 的高转速下转动 10 s. 经过这个阶段,溶液已经铺满整个发光区,但尚未完全固化,还具有一定的流动性. 然后,在基片停止转动时快速平稳地将基片调转 180°,同时设定高转速转动的时间为 50 s,再进行第二次涂布. 这时基片上的溶液会在离心力作用下沿着与第一步相反的方向运动,从而能有效地减少原有堆积处的溶液. 而且,第一步与第二步间的高速急停引起的溶液回流也有利于促使堆积处溶液流动. 图 2(b)展示了采用这种新方式制备的绿光显示屏. 由于提高了发光均匀性,显示屏的发光效率也得到提高,绿光显示屏的电流效率峰值达到 17 cd/A,比用 C 方式制备的器件提高了近 40%,如图 6 所示.

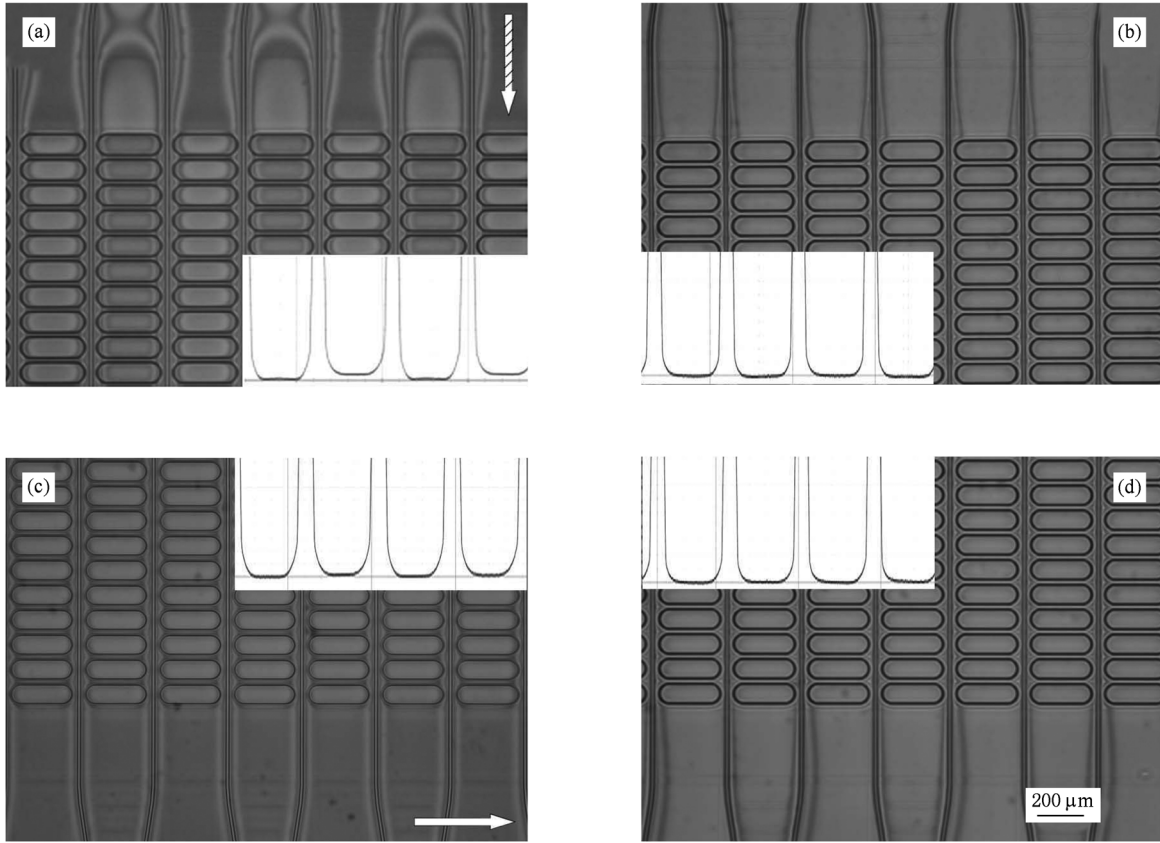


图4 改进前后两种制备方式得到的显示屏薄膜表面形貌 内插图为表面轮廓仪测试的相应表面形貌的二维曲线图,横向箭头表示表面轮廓仪的扫描方向,纵向斜纹箭头表示离心力方向,转盘中心在上方。(a)C方式制备的靠近托盘中心处薄膜表面,(b)改进后新旋涂方式制备的靠近托盘中心处薄膜表面,(c)C方式制备的远离托盘中心处薄膜表面,(d)改进后新旋涂方式制备的远离托盘中心处像素薄膜表面

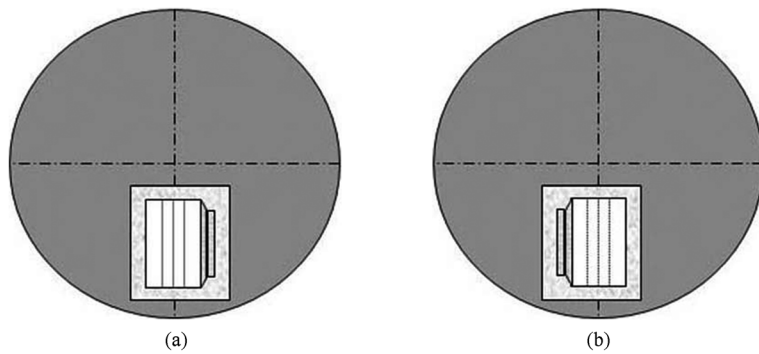


图5 新旋转涂布方式示意图 (a)第一步,(b)第二步

旋涂法制备的薄膜一般比喷墨打印制备的薄膜致密,可以有效避免针孔减少漏电流;同时,宽带隙的蓝光材料的能量能有效转移给红光材料与绿光材料,可以有效提高红绿光的亮度和效率^[8]. 所以,喷墨打印制备全彩显示屏时,一般采用旋涂与喷墨打印技术相结合的工艺,即PEDOT:PSS层与蓝光缓冲层材料用旋涂方法制备,然后在蓝光材料薄

层上喷墨打印红光材料和绿光材料. 我们使用本所合成的蓝光聚芴衍生物做缓冲层^[25],红光材料同样采用本所合成的聚芴衍生物^[26],而绿光材料则用Canton OLedking光电材料有限公司生产的聚对苯乙炔衍生物,采用喷墨打印技术制备全彩点阵显示屏. 由于采用新工艺旋涂制备的缓冲层均匀性有极大提高,制备的彩屏发光性能也得到提高,电流效

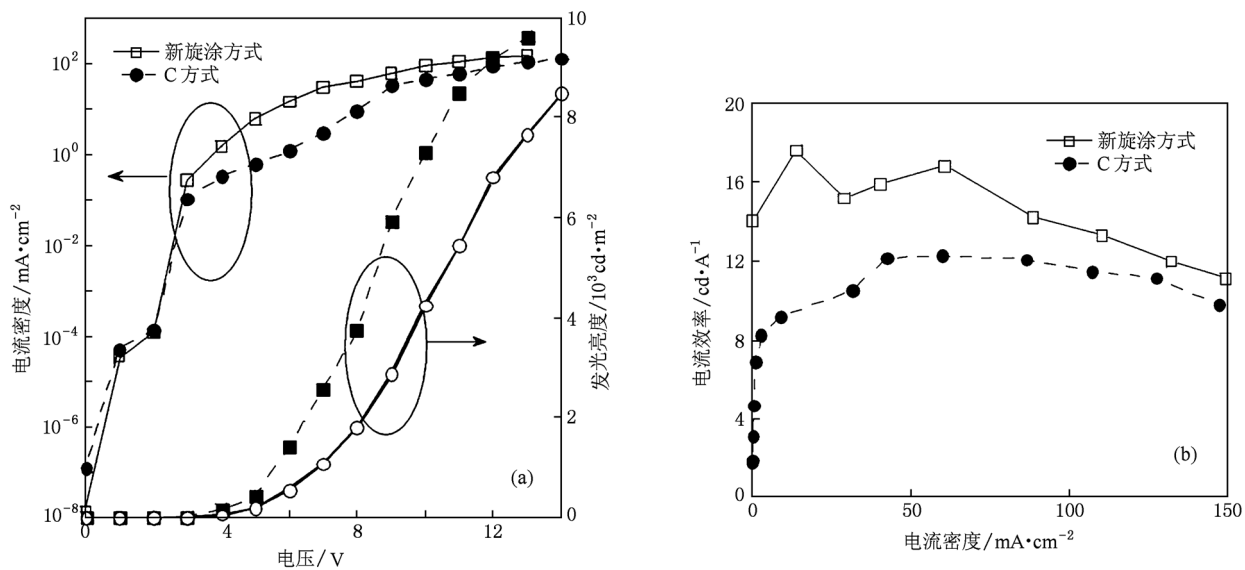


图6 改进前后两种制备方式得到的绿光单色显示屏性能 (a) J - V 曲线和发光亮度曲线, (b) 电流效率曲线

率达 1.25 cd/A, 亮度较前提高了近 25%.

4. 结 论

本文研究了旋涂方式对制备有机发光显示屏性能的影响. 由于各功能层的厚度会改变引起载流子注入的电场分布以及显示屏基片隔离柱引线处结构的存在, 用 C 方式虽然能改善单个像素内薄膜堆积情况, 但单双行膜层厚度相差很大, 显示屏点亮后会出现单双行明暗相间的不均匀现象. 本文采

用高低转速相结合的方式在旋涂 PEDOT:PSS 层时分两步进行, 使溶液在第一步铺满发光区的基础上, 往相反方向运动而改善单双行不均匀现象, 并利用旋涂时中间停顿产生的溶液回流, 进一步改善了薄膜的均匀性, 从而得到了发光电流效率达到 17 cd/A 的绿光显示屏. 改进后的新制备方式比单纯用 C 方式制备的显示屏电流效率提高近 40%. 在此基础上, 用喷墨打印方法制备了流明效率达 1.25 cd/A 的全彩 PLED 显示屏, 发光亮度提高了近 25%.

- [1] Pope M, Kallmann H P, Mangnante P 1963 *J. Chem. Phys.* **38** 2042
- [2] Tang C W, Van Slyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [3] Niu Q L, Shao Y X, Xu W, Wang L, Han S H, Liu N L, Peng J B, Cao Y, Wang J 2008 *Org. Electron.* **9** 95
- [4] Stephen F R 2004 *Nature* **428** 911
- [5] Yimsiri P, Mackley M R 2007 *Thin Solid Films* **515** 3787
- [6] Pschenitzka F, Sturm J C 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1913
- [7] Pardo D A, Jabbour G E, Peyghambarian N 2000 *Adv. Mater.* **12** 1249
- [8] Chang S C, Bharathan J, Yang Y, Helgeson R, Wudl F, Ramey M B, Reynolds J R 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2561
- [9] van der Vaart N C, Lifka H, Budzelaar F P M, Rubingh J E J M, Hoppenbrouwers J J L, Dijkman J F, Verbeek R G F A, van Woudenberg R, Vossen F J, Hiddink M G H, Rosink J J W M, Bernards T N M, Giraldo A, Young N D, Fish D A, Childs M J, Steer W A, Lee D, George D S 2005 *J. Soc. Inform. Display* **13** 9
- [10] Braun D, Heeger A J 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 1982
- [11] Gustafsson G, Cao Y, Treacy G M, Klavetter F, Colaneri N, Heeger A J 1992 *Nature* **357** 477
- [12] Chang Y G, Nam S H, Kim N K, Kook Y H, Kim J, Yoo S S, Kim C D, Kang I, Chung I J 2008 *Soc. Inform. Display* **39** 637
- [13] Hamer J W, Cok R S, Parrett G J, Winters D, Primerano B 2009 *Soc. Inform. Display* **40** 947
- [14] Partridge R H 1983 *Polymer* **24** 748
- [15] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B 1990 *Nature* **347** 539
- [16] Charlie M, Anzlowar M, Innocenzo J, Kolosov D, Lehr W, O'Regan M, Sant P, Stainer M, Sysavat S, Venkatesh S 2003 *Soc. Inform. Display* **34** 1191
- [17] Rahul G, Andrew I, Natarajan S, Franky S 2004 *Soc. Inform. Display* **35** 1281

- [18] Saafir A K, Chung J, Joo I, Huh J, Rhee J, Park S, Choi B, Ko C, Koh B, Jung J, Choi J, Kim N, Chung K 2005 *Soc. Inform. Display* **36** 968
- [19] Hou L T, Hou Q, Peng J B, Cao Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5377 (in Chinese) [侯林涛、侯琼、彭俊彪、曹镛 2005 物理学报 **54** 5377]
- [20] Huang W B, Peng J B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2974 (in Chinese) [黄文波、彭俊彪 2007 物理学报 **56** 2974]
- [21] Okutani S, Kamiura N, Sano H, Sawatani T, Fujita D, Takehara T, Sunohara K, Kobayashi M 2007 *Soc. Inform. Display* **38** 173
- [22] Zou J H, Tao H, Wu H B, Peng J B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1224 (in Chinese) [邹建华、陶洪、吴宏斌、彭俊彪 2009 物理学报 **58** 1224]
- [23] Zou J H, Lan L F, Xu R X, Yang W, Peng J B 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1275 (in Chinese) [邹建华、兰林峰、徐瑞霞、杨伟、彭俊彪 2010 物理学报 **59** 1275]
- [24] Ogi T, Modesto-Lopez L B, Iskandar F, Okuyama K 2007 *Colloids Surf. A* **297** 71
- [25] Li Y Y, Wu H B, Zou J H, Ying L, Yang W, Cao Y 2009 *Org. Electron.* **10** 901
- [26] Hou Q, Zhou Q M, Zhang Y, Yang W, Yang R Q, Cao Y 2004 *Macromolecules* **37** 6299

Effect of spin-coating process on the performance of passive-matrix organic light-emitting display*

Liu Nan-Liu¹⁾ Ai Na¹⁾ Hu Dian-Gang¹⁾ Yu Shu-Fu¹⁾ Peng Jun-Biao¹⁾²⁾ Cao Yong¹⁾²⁾ Wang Jian^{1)2)†}

1) (Institute of Polymer Optoelectronic Material and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

2) (Key Laboratory of Specially Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology of Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(Received 14 September 2010; revised manuscript received 9 March 2011)

Abstract

By improving the spin-coating process during the deposition of hole transport layer poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene-sulfonate) (PEDOT:PSS), high efficient monochrome passive-matrix organic light-emitting display is fabricated. The PEDOT:PSS film is spin-coated with a two-step spin-coating process, in which the substrate is turned 180° during the spin-coating, forcing the piled-up materials to move reversely. By introducing the second spin-coating step, the film thickness difference between single and double lines significantly reduces, leading to a more uniform light emission and a larger fill factor for the 3.81 cm monochrome polymer light-emitting diode display. Green light-emitting display with a peak current efficiency of 17 cd/A is successfully fabricated, and the efficiency is improved by 40 percent compared with that made by traditional spin-coating method. A 3.81 cm 96 × 64 full color display with a current efficiency of 1.25 cd/A is also successfully made.

Keywords: spin coating, organic light-emitting diode, displays

PACS: 78.66.Qn

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2008AA03A311), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2009CB623604) and the Fundamental Scientific Research Foundation for the Central Universities of China (Grant No. 20092M0111).

† Corresponding author. E-mail: jianwang@scut.edu.cn